

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04283934 A**

(43) Date of publication of application: **08.10.92**

(51) Int. Cl.

H01L 21/322

(21) Application number: **03048190**

(22) Date of filing: **13.03.91**

(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

(72) Inventor: **KANEDA HIROSHI
SHIRAKAWA YOSHIMI**

(54) **MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE**

process for deposition of oxygen is executed.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

PURPOSE: To eliminate nonuniformity in each crystal and to improve the quality of a semiconductor device by controlling the amount of deposition of oxygen from a silicon crystal.

CONSTITUTION: The concentration $[O_i]$ of impurity oxygen and the concentration $[O_s]$ of impurity carbon contained in a silicon crystal are measured. The equation I (A denotes a coefficient determining the temperature of heat treatment to be applied to the silicon crystal and the unit of the numerical value thereof is 1/ppm, while $[CD]$ denotes the concentration of a C-O complex defect produced in the silicon crystal as the result of this heat treatment) is calculated to determine the heat treatment temperature determining coefficient A, and the equation II is calculated to determine the temperature T of the heat treatment to be applied to the silicon crystal. The heat treatment is applied to the silicon crystal with this heat treatment temperature T for a period of four hours or less, so as to adjust the concentration of the C-O complex defect contained in the silicon crystal, and then a thermal

$$A = \frac{[CO]}{[O_i] \times [C_s]}$$

$$1.000 / (T + 273) = \log_{10} A + 3 \quad 9$$

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-283934

(43) 公開日 平成4年(1992)10月8日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 L 21/322

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Y 8617-4M

審査請求 未請求 請求項の数2(全7頁)

(21) 出願番号 特願平3-48190

(22) 出願日 平成3年(1991)3月13日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 金田 寛

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 白川 良美

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 寒川 誠一

(54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 シリコン単結晶に含まれる不純物酸素を析出するイントリンシック・ゲッタリング熱処理方法に関し、結晶ごとのばらつきを無くし、半導体デバイスの品質を向上することのできる熱処理方法を提供する。

【構成】 シリコン結晶に含まれる不純物酸素濃度〔O〕と不純物炭素濃度〔C〕とを測定し、

$$\text{式 } A = \frac{[CO]}{[O] \times [C]}$$

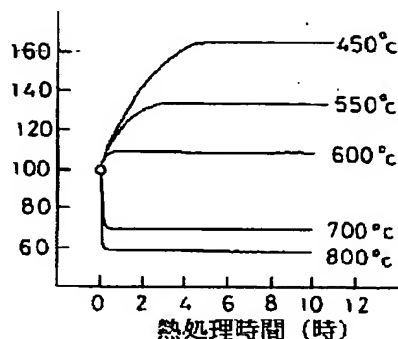
〔但し、Aはシリコン結晶に施す熱処理温度を決定する係数であり、〔CO〕はこの熱処理の結果、シリコン結晶内に発生するC-O複合体欠陥の濃度である。〕を演算して熱処理温度決定用係数Aを求め、

式 $1,000 / (T + 273) = \log_{10} A + 3.9$

を演算してシリコン結晶に施す熱処理温度Tを決定し、この熱処理温度Tをもって4時間以下の期間、シリコン結晶に熱処理を施し、シリコン結晶中に含まれるC-O複合体欠陥の濃度を調整した後、イントリンシック・ゲッタリング工程を実施するように構成する。

熱処理温度をパラメータとするC-O複合体欠陥濃度と熱処理時間との関係

C-O
複
合
体
欠
陥
濃
度
相
対
値
(%)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン結晶に含まれる不純物酸素濃度〔O〕と不純物炭素濃度〔C〕とを測定し、
【数1】

$$\text{式 } A = \frac{[CO]}{[O] \times [C]}$$

但し、Aは前記シリコン結晶に施す熱処理温度を決定する係数であり、その数値は1/ppmを単位として表すものとし、〔CO〕はこの熱処理の結果、前記シリコン結晶内に発生するC-O複合体欠陥の濃度である。を演算して熱処理温度決定用係数Aを求め、

$$\text{式 } 1,000 / (T + 273) = \log_{10} A + 3.9$$

但し、Tは前記シリコン結晶に施す熱処理温度（摂氏）である。を演算して前記シリコン結晶に施す熱処理温度Tを決定し、該熱処理温度Tをもって4時間以下の期間、前記シリコン結晶に熱処理を施し、前記シリコン結晶中に含まれるC-O複合体欠陥の濃度を調整した後、酸素析出熱工程を実施することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記C-O複合体欠陥の濃度を調整する温度Tでの熱処理工程の時間tは、

$$\text{式 } t = B \{1 - \exp(-C/T)\}$$

但し、BとCとは、温度Tが1000℃と500℃の時に時間tがそれぞれ0.3時間と4時間となるように選定される定数である。を演算して決定することとを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、シリコン単結晶を使用する半導体装置の製造方法、特に、シリコン単結晶に含まれる不純物酸素を析出するイントリンシック・ゲッタリング熱処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン単結晶を使用する半導体装置の製造には、CZ（チョクラルスキー）法を使用して不純物酸素（O）の濃度〔O〕が28ppm程度以上になるように製造されたシリコン結晶が使用される場合が多い。この場合のシリコン結晶中の不純物炭素（C）の濃度〔C〕は、通常できるだけ低く、0.5ppm以下になるように制御されている。このシリコン結晶は、不純物酸素（O）の濃度〔O〕と不純物炭素（C）の濃度〔C〕とによる結晶の区分で示すと、図5において（a）をもって示す領域に相当する。このように高酸素低炭素濃度のシリコン結晶が使用されるのは下記の理由による。

【0003】（1）まず、酸素析出によるイントリンシック・ゲッタリング効果を利用するために、結晶はある程度以上の酸素析出傾向を持たなければならない。不純物炭素（C）には酸素析出を助長する作用があるが、

不純物炭素（C）の濃度〔C〕がある一定値（0.5ppm）以下の場合には、十分な酸素析出量を得るためには不純物酸素（O）の濃度〔O〕はある一定値（約28ppm）以上でなければならない。換言すれば、図5の（d）をもって示す領域に相当する低酸素低炭素結晶では十分な酸素析出量は得られない。

【0004】（2）不純物酸素（O）の濃度〔O〕が28ppm以上である高酸素結晶の酸素析出は、不純物炭素（C）の濃度〔C〕に対して極めて敏感であるために、不純物炭素（C）の濃度〔C〕を或る一定値に制御しなければならない。しかし、現状の技術をもっては、この一定値をできるだけ低い値（0.5ppm以下）に制御することが最も簡単であり、コスト面からも有利である。すなわち、図5において（c）をもって示す領域に相当するシリコン結晶より（a）をもって示す領域に相当するシリコン結晶の方が製造が容易であり、コスト面でも有利である。

【0005】（3）不純物炭素（C）には酸素析出助長効果があるため、図5において（b）をもって示す領域に相当する低酸素高炭素結晶を使用することは、酸素析出のみの観点からは問題がない。しかし、このような結晶を使用する場合には、酸素析出に与える炭素の影響、すなわち、炭素を含む酸素析出核欠陥量を制御しなければならない。従来、この問題は大変複雑なものとして避けて通って来たため、このような低酸素高炭素結晶は精密な析出制御を必要とする場合には使用されなかった。

【0006】上記のとおり、低酸素高炭素結晶（図5の領域（b）に相当）よりは高酸素低炭素結晶（図5の領域（a）に相当）が普及した背景には、現在の技術や研究のレベルを踏まえて振り返ると、二者間の本質的な優劣よりも、これまでの技術発展の経緯によったという色彩が濃い。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 高酸素低炭素結晶を使用する従来技術においては、同一の不純物酸素（O）の濃度〔O〕を有するシリコン結晶に同一の酸素析出熱処理を施しても、析出量にばらつきが生ずるという問題がある。高酸素結晶の場合には、炭素が存在していなくても十分な析出が生ずるが、この種の析出（無炭素析出）は無炭素析出核の多少によって大きく支配される。ところが、シリコン結晶は、製造時の熱的履歴が必ずしも一定ではなく、結晶中に導入される無炭素析出核の量が同一ではないため、酸素析出量のばらつきが生じてしまう。

【0008】現在のところ、無炭素析出核を直接観測することはできないため、個々のシリコン結晶がどのくらいの無炭素析出核密度を有しているかを酸素析出熱処理工程に先立って評価する手段がない。したがって、高酸素低炭素結晶の酸素析出量のばらつきを十分低減するこ

とは困難である。なお、このばらつきは、デバイス用結晶として多用される不純物酸素(O)の濃度[O]が28~34ppmの結晶において最も大きい。

【0009】本発明の目的は、この欠点を解消することにより、シリコン結晶の酸素析出量を制御して結晶ごとのばらつきを無くし、半導体デバイスの品質を向上することのできる酸素析出熱処理方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、シリコン結晶に含まれる不純物酸素濃度[O]と不純物炭素濃度[C]とを測定し、

【0011】

【数2】

$$\text{式 } A = \frac{[CO]}{[O] \times [C]}$$

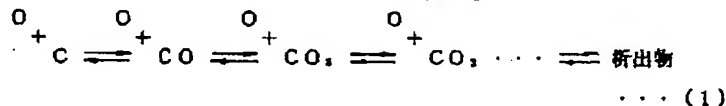
【0012】但し、Aは前記のシリコン結晶に施す熱処理温度を決定する係数であり、その数値は1/ppmを単位として表すものとし、[CO]はこの熱処理の結果、前記のシリコン結晶内に発生するC-O複合体欠陥の濃度である。を演算して熱処理温度決定用係数Aを求め、式 $1,000 / (T + 273) = \log_{10} A + 3.9$

但し、Tは前記のシリコン結晶に施す熱処理温度(摂氏)である。を演算して前記のシリコン結晶に施す熱処理温度Tを決定し、この熱処理温度Tをもって4時間以下の期間、前記のシリコン結晶に熱処理を施し、前記のシリコン結晶中に含まれるC-O複合体欠陥の濃度を調整した後、酸素析出熱工程を実施する半導体装置の製造方法によって達成される。なお、前記のC-O複合体欠陥の濃度を調整する温度Tでの熱処理工程の時間tは、

式 $t = B \{1 - \exp(-C/T)\}$

但し、BとCとは、温度Tが1000℃と500℃の時に時間tがそれぞれ0.3時間と4時間となるように選定される定数である。を演算して決定することが好ましい。

【0013】



【0018】これらの反応は、条件によっては逆方向(析出物の解離)にも進むため、これを左向きの矢印で示してある。ここで、析出過程の最も初期に形成されるC-O複合体がその後の析出過程の析出核となるわけであるが、このような有炭素析出核による酸素析出が無炭素析出核(例えば酸素のみの複合体)による酸素析出の低下分を補って十分に余りある。このように、低酸素結晶でも高炭素であれば有炭素析出核によって十分な酸素

*【作用】酸素析出量自体を問題にする限り、高酸素低炭素結晶と低酸素高炭素結晶とは優劣に大きな差はない。しかし、これまでは酸素析出に与える炭素の影響について十分に研究がなされていなかったため、低酸素高炭素結晶を使用する場合の酸素析出制御技術は高酸素低炭素結晶の場合ほど発展していなかった。

【0014】本発明の発明者は、炭素を含む酸素析出核(有炭素析出核)の熱特性は非常に単純な法則に従っている事を見出し、有炭素析出核の濃度の制御は、高酸素低炭素結晶における無炭素析出核の濃度の制御に比べてはるかに簡単であり高精度が得られることを見出した。そこで、この濃度制御可能な有炭素析出核を利用すれば、低酸素高炭素結晶の酸素析出量を調節することが可能になるとの着想のもとに研究を進めた。以下にその研究内容の詳細を説明する。

【0015】(1)炭素による析出助長効果の利用

不純物酸素(O)の濃度[O]が28ppm程度以下であっても不純物炭素(C)の濃度[C]がある程度の大きな値をもつような低酸素高炭素結晶は、炭素による酸素析出助長効果のために十分な酸素析出量を得ることができる。因みに、不純物酸素(O)の濃度[O]が22ppmであり、不純物炭素(C)の濃度[C]が7ppmである低酸素高炭素結晶は、不純物酸素(O)の濃度[O]が33ppmであり、不純物炭素(C)の濃度[C]が0.5ppm以下である高酸素低炭素結晶よりも酸素析出量が多い。この理由を以下に説明する。

【0016】熱的なランダム・ウォーク(拡散運動)によって一つの不純物酸素(O)が不純物炭素(C)に接近して不純物炭素(C)にトラップされて炭素酸素複合欠陥(C-O複合体欠陥)を形成する。次に、別の不純物酸素(O)がこれに接近してトラップされる。この過程が順次進行して析出物へと成長する。このような有炭素析出という一連の固体内化学反応過程を模式化すると式(1)のようになる。

【0017】

【数3】

析出量を得ることができる。すなわち、析出量の観点からも、低酸素高炭素結晶は全く問題がなく、むしろ高酸素低炭素結晶よりも優れていると云える。

【0019】(2)無炭素析出から有炭素析出への析出機構の切り換え

前記の不純物酸素(O)の濃度[O]が22ppmであり、不純物炭素(C)の濃度[C]が7ppmである低酸素高炭素結晶においては、無炭素析出核による酸

炭素析出は殆ど発生せず、殆どが有炭素析出核によって発生したものと考えられる。何故ならば、不純物酸素(O)の濃度〔O〕が同じく22ppmであり、不純物炭素(C)の濃度〔C〕が0.5ppm以下の場合には、通常条件の熱処理によっては殆ど酸素析出を生じないからである。このように、低酸素高炭素結晶を使用することで析出反応の初期過程を無炭素析出から式(1)をもって示す有炭素析出へ切り換えることができる。

【0020】(3)有炭素析出核の新制御法

低酸素高炭素結晶の酸素析出制御は、有炭素析出核であるC-O複合体欠陥濃度を制御することによって行われることになるが、C-O複合体欠陥濃度の制御は、高酸素低炭素結晶における無炭素析出核の制御に比べてはるかに容易であり、制御精度も格段に高いということを見出した。

【0021】無炭素析出核は一般に観測不可能であるの*



【0024】不純物酸素(O)の濃度〔O〕が22ppm程度であり、不純物炭素(C)の濃度〔C〕が7ppm程度である通常の低酸素高炭素結晶に熱処理を施した時の式(2)をもって示す初期反応過程において形成されるC-O複合体欠陥濃度〔CO〕の熱処理温度と熱処理時間とに対する依存性を図1に示す。熱処理を開始してから1時間足らずでC-O複合体欠陥濃度〔CO〕は熱処理温度に依存するある一定値に達する。この初期反応において形成されるC-O複合体欠陥濃度〔CO〕が、その後に実行される熱処理工程において酸素析出物を成長・析出させる有炭素析出核となるのである。そしてこの初期反応後のC-O複合体欠陥濃度〔CO〕と不純物酸素(O)の濃度〔O〕及び不純物炭素(C)の濃度〔C〕との間には〔CO〕 \propto 〔O〕 \times 〔C〕の関係が成立することが確認された。

【0025】酸素析出のために700℃の熱処理温度をもって長時間熱処理を実施した場合のC-O複合体欠陥濃度〔CO〕と不純物酸素(O)の濃度〔O〕と不純物炭素(C)の濃度〔C〕との経時変化をそれぞれ図2と図3と図4に示す。なお、不純物酸素(O)の濃度〔O〕と不純物炭素(C)の濃度〔C〕の定量は、それぞれ波数1106cm⁻¹と607cm⁻¹における赤外吸収ピークを使用する通常の室*

$$[\text{CO}] = A \times [\text{O}] \times [\text{C}]$$

但し、Aは熱処理温度のみに依存する係数であり、その数値は1/ppmを単位として表すものとし、熱処理温度★

$$1,000 / (T + 273) = \log_{10} A + 3.9 \quad \dots (4)$$

結晶はそれぞれの熱的履歴(製造条件)に差があるため、それぞれの結晶の有炭素析出核であるC-O複合体

*に対して、有炭素析出核であるC-O複合体欠陥は、低温赤外吸収の方法によって直接とらえ、定量することが可能である。C-O複合体欠陥のうち典型的なものは液体ヘリウム温度において、図6に示すように、波数1104cm⁻¹の赤外吸収ピークを生ずることが知られている(R.C. NEWMAN, Journal of Phys. and Chem. of Solids, 1972, Vol.30, p.p. 255 ~268)。この波数1104cm⁻¹のC-Oピークの面積強度から、本発明の発明者が別に求めたピーク面積強度とC-O複合体欠陥濃度との間の比例換算係数1.53ppm \cdot cm⁻²を使用してC-O複合体欠陥濃度を定量することができる。

【0022】C-O複合体欠陥は、式(1)に示される一連の固体内化学反応過程の初期段階である式(2)に示す反応で形成される。

【0023】

【数4】



※低温赤外吸収法を使用して実施した。

【0026】C-O複合体欠陥濃度〔CO〕は、図2に示すように、熱処理を開始してから1時間足らずで熱処理温度に依存するある一定値に達する。この現象は図1を参照してすでに説明したとおりである。その後、16時間程度の間一定に保たれた後、低下し始める。同時に、図3と図4とに示すように、不純物酸素(O)の濃度〔O〕と不純物炭素(C)の濃度〔C〕とが共に低下し始める。すなわち、この過程において酸素析出が行われていることを示しており、こゝでも〔CO〕 \propto 〔O〕 \times 〔C〕の関係が成立する。

【0027】上記の実験結果から、次のことが云える。

【0028】式(2)の初期過程反応は、式(1)で示す全体の有炭素析出反応過程のうちでも非常に素早く起こる素過程である。すなわち、式(2)に示す反応のエネルギー障壁は式(1)中の他の反応エネルギー障壁よりも非常に低い。そのため、熱処理を開始してから10分乃至1時間を経過した後においては、式(2)の反応は事実上時々刻々の熱平衡状態にあると考えることができる。すなわち、式(3)に示す関係が時々刻々成立することになる。

【0029】

$$\dots (3)$$

★T(摂氏)との間に式(4)で示す関係が成立する。

【0030】

欠陥濃度〔CO〕は、一般に所定の値から大きくはずれて、結晶ごとにさまざまにばらついている。この状態の

結晶をそのままデバイス製造工程に投入すると、たとえ不純物酸素(O)の濃度[O]と不純物炭素(C)の濃度[C]とが同一の結晶であっても有炭素析出核濃度のばらつきに依存して結晶ごとに酸素析出量にばらつきを生ずる。このように酸素析出量にばらつきを生ずることは無炭素析出核による高酸素低炭素結晶の場合と同じである。

【0031】そこで、酸素析出量のばらつきを避けるためには、デバイス製造工程に入る前に、有炭素析出核となるC-O複合体欠陥濃度[CO]を所定の値に揃える必要がある。それには、結晶の不純物酸素(O)の濃度*

$$t = B \{1 - \exp(-C/T)\}$$

但し、BとCとは、温度Tが1000℃と500℃の時に時間tがそれぞれ0.3時間と4時間とになるように選定される定数である。

【0034】このように、観測可能な不純物酸素(O)の濃度[O]と不純物炭素(C)の濃度[C]と明確な条件式(3)(4)(5)とを使用して、有炭素析出核であるC-O複合体欠陥濃度[CO]をデバイス製造工程の出発点において所定の値に調整することができるので、その後の熱処理工程における酸素析出量のばらつきが無くなり、さらには酸素析出量の制御も可能になってイントリンシック・ゲッタリング効果の制御性を高めることができる。

【0035】

【実施例】以下、図面を参照して、本発明の一実施例に係るイントリンシック・ゲッタリング熱処理方法について説明する。

【0036】まず、一つのシリコン結晶インゴットから複数の試料結晶を取り出す。

【0037】これらの試料結晶について、不純物酸素(O)の濃度[O]と不純物炭素(C)の濃度[C]とを、それぞれ波数1106cm⁻¹と607cm⁻¹における赤外吸収ピークを使用する通常の室温赤外吸収法を使用して定量したところ、不純物酸素(O)の濃度[O]はほぼ22ppmであり、不純物炭素(C)の濃度[C]はほぼ7ppmであり、揃っていた。

【0038】次に、フーリエ変換型赤外吸収測定装置を使用して、液体ヘリウム温度において波数1104cm⁻¹における赤外吸収ピークの面積を求め、換算係数1.53ppm・cm⁻²を使用してC-O複合体欠陥濃度[CO]を定量したところ、0.4~0.5ppmの範囲にばらついていた。

【0039】すべての試料のC-O複合体欠陥濃度[CO]を0.3ppmに揃えるため、式(3)(4)を演算して求めた熱処理温度850℃をもって、式(5)を演算して求めた熱処理時間30分の期間熱処理を施したところ、すべての試料のC-O複合体欠陥濃度[CO]は0.3±0.03ppmとなり均一化された。

*度[O]と不純物炭素(C)の濃度[C]とを測定し、これらの値と揃えようとする所望のC-O複合体欠陥濃度[CO]とを使用して式(3)を演算して係数Aを求め、次いで、この係数Aを使用して式(4)を演算して熱処理温度Tを求め、この熱処理温度Tをもって熱処理を施せば、結晶のC-O複合体欠陥濃度[CO]を所望の値に調整し揃えることができる。

【0032】なお、C-O複合体欠陥濃度[CO]を調整する前記の温度Tにおける熱処理時間tは式(5)を満足するように選定すればよい。

【0033】

・・・(5)

【0040】次いで、600℃の温度をもって3時間、引き続き1050℃の温度をもって5時間の酸素析出熱処理を施したところ、酸素析出量はすべての試料結晶にわたって12±0.3ppmの範囲内に入った。

【0041】一方、前記の有炭素析出核濃度を揃える熱処理を施さなかった試料結晶の組においては、同一の酸素析出熱処理工程を実施した後の酸素析出量は、熱処理前のC-O複合体欠陥濃度[CO]に依存して10~12ppmの範囲内にばらついた。

【0042】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明に係る半導体装置の製造方法においては、シリコン結晶に含まれる不純物酸素を析出するイントリンシック・ゲッタリング熱処理において、酸素析出核となる有炭素析出核欠陥濃度を予め所定の値に揃えることによって、製造時の熱的履歴の相違によって有炭素析出核欠陥濃度の異なるすべてのシリコン結晶の酸素析出量を所定の値に揃えることができるので、半導体デバイスの性能向上、歩留りの向上、ひいてはコストダウンに大きく寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】C-O複合体欠陥濃度と熱処理時間との関係を熱処理温度をパラメータとして描いたグラフである。

【図2】700℃の温度をもって熱処理を施した時のC-O複合体欠陥濃度と熱処理時間との関係を示すグラフである。

【図3】700℃の温度をもって熱処理を施した時の不純物酸素濃度と熱処理時間との関係を示すグラフである。

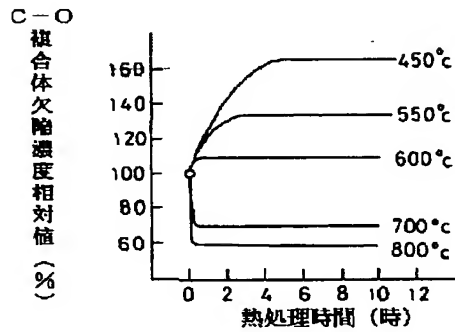
【図4】700℃の温度をもって熱処理を施した時の不純物炭素濃度と熱処理時間との関係を示すグラフである。

【図5】シリコン結晶を不純物酸素(O)の濃度と不純物炭素(C)の濃度とによって区分した結晶区分図である。

【図6】低温赤外吸収法によって測定された赤外吸収ピークを示し、波数1104cm⁻¹にC-O複合体欠陥の赤外吸収ピークが認められる。

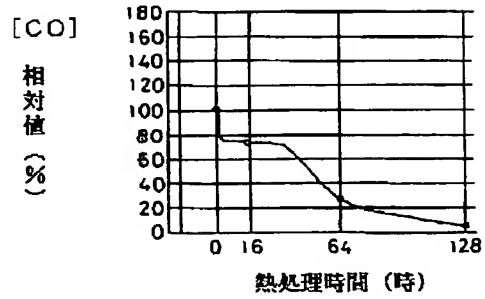
【図1】

熱処理温度をパラメータとするC-O複合体
欠陥濃度と熱処理時間との関係



【図2】

C-O複合体欠陥濃度 [CO] と熱処理時間
との関係

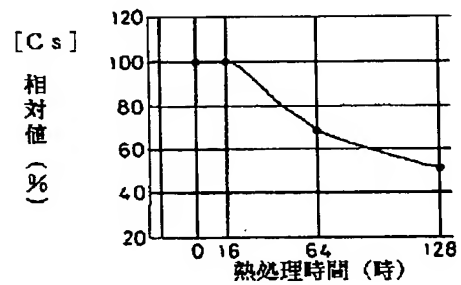
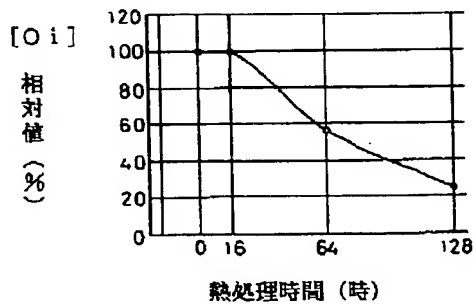


【図4】

不純物炭素濃度 [Cs] と熱処理時間との関係

【図3】

不純物酸素濃度 [Oi] と熱処理時間との関係



【図5】

シリコン結晶の不純物酸素濃度と
不純物炭素濃度による区分図

$\frac{[O_i]}{[C_i]}$	低酸素 ← 28 ppm → 高酸素
低炭素 ↑ 0.5 ppm	(d) (a)
↓ 3 ppm 高炭素	(b) (c)

【図6】

赤外吸収ピーク測定グラフ

